








RHODIUM AND IRIDIUM COMPLEXES

Patent number: WO02068435
Publication date: 2002-09-06
Inventor: STOESSEL PHILIPP (DE); SPREITZER HUBERT (DE);
BECKER HEINRICH (DE)
Applicant: COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE);
STOESSEL PHILIPP (DE); SPREITZER HUBERT (DE);
BECKER HEINRICH (DE)
Classification:
- **international:** C07F15/00; H01L51/30; H01L51/50; C07F15/00;
H01L51/05; H01L51/50; (IPC1-7): C07F15/00;
H01L51/30
- **european:** C07F15/00N3; C07F15/00N3B; C07F15/00N6;
C07F15/00N6B; H01L51/30M6; H01L51/30M6B
Application number: WO2002EP01841 20020221
Priority number(s): DE20011009027 20010224

Also published as:

 EP1363923 (A1)
 US2004138455 (A1)
 DE10109027 (A1)
 CN1531541 (A)

Cited documents:

 US5151629
 US4539507
 EP1191613

Report a data error here

Abstract of WO02068435

The invention relates to novel organometallic compounds that are phosphorescence emitters. Compounds of this type can be used as active constituents (= functional materials) in a series of different applications that can be attributed in the broadest sense to the electronics industry.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. September 2002 (06.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/068435 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07F 15/00,**
H01L 51/30

[DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE).
SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20,
68519 Viernheim (DE). **BECKER, Heinrich** [DE/DE];
Zum Talblick 30, 61479 Glashütten (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01841

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Februar 2002 (21.02.2002)

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst,
Gebäude F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
101 09 027.7 24. Februar 2001 (24.02.2001) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS**
GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STÖSSEL, Philipp**.



WO 02/068435 A1

(54) Title: **RHODIUM AND IRIIDIUM COMPLEXES**

(54) Bezeichnung: **RHODIUM- UND IRIIDIUM-KOMPLEXE**

(57) Abstract: The invention relates to novel organometallic compounds that are phosphorescence emitters. Compounds of this type can be used as active constituents (= functional materials) in a series of different applications that can be attributed in the broadest sense to the electronics industry.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige metallorganische Verbindungen die Phosphoreszenz-Emitter sind. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar.

Beschreibung

Rhodium- und Iridium-Komplexe

Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d^8 -Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.

Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten beiden Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emittern eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Daneben muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Organo-Metall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse sind dabei Organo-Rhodium- und Iridium-Verbindungen. Bei diesen ist vor allem unter Berücksichtigung des Rhodium- bzw. des Iridiumpreises von maßgebender Bedeutung, daß hier ein effizienter Zugang zu entsprechenden Derivaten ermöglicht wird.

5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5",5'''-Tri-Halogen-funktionalisierte tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen (gemäß Verbindungen (I) oder (II)), 5',5"-Di- und 5',5",5''',5''''-Tetra-Halogen-funktionalisierte tetrakis-orthometallierte verbrückte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen (gemäß Verbindung (V) und (VII)) und kationische, neutrale oder anionische 5'-Mono- und 5',5"-Di-Halogen-funktionalisierte bis-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen (gemäß Verbindung (IX), (XI), (XIII) und (XV)), die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, werden zentrale Schlüsselbausteine zur Erzeugung hocheffizienter Triplett-Emitter sein, da die Halogenfunktion mit Hilfe von gängigen, in der Literatur beschriebenen Methoden in eine Vielzahl von Funktionen umgewandelt werden kann. Damit ist nicht nur der kovalente Einbau dieser aktiven, lichtemittierenden Zentren in eine Vielzahl von Polymeren möglich, sondern auch das Maßschneiden der optoelektronischen Eigenschaften dieser Bausteine. So sind hier – ausgehend von den genannten Strukturen – typische C-C-Verknüpfungsreaktionen (z. B. Stille- oder Suzukikopplung), oder auch C-Heteroatom-Verknüpfungsreaktionen (z. B. für C-N: Hartwig-Buchwald-Kopplung, ähnliches auch für C-O und C-P) möglich, um damit die halogenfunktionalisierten Verbindungen entweder weiter zu funktionalisieren, oder als (Co)monomere bei der Darstellung von entsprechenden Polymeren zu verwenden.

5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5",5'''-Tri-Halogen-funktionalisierte tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen (gemäß Verbindungen (I) oder (II)), 5',5"-Di- und 5',5",5''',5''''-Tetra-Halogen-funktionalisierte tetrakis-orthometallierte verbrückte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen (gemäß Verbindung (V) und (VII)) und kationische, neutrale oder anionische 5'-Mono- und 5',5"-Di-Halogen-funktionalisierte bis-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen (gemäß Verbindung (IX), (XI), (XIII) und (XV))

sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoffe ist aber für verschiedene elektro-optische Anwendungen von großer Bedeutung.

Als nächstliegender Stand der Technik kann die Mono-Bromierung und Mono-Iodierung eines kationischen Ruthenium(II)komplexes, der neben dem orthometallierten 2-Phenylpyridin-Liganden auch noch 2,2'-Bipyridinliganden trägt, gesehen werden [C. Coudret, S. Fraysse, J.-P. Launay, Chem. Commun., 1998, 663-664]. Als Bromierungsagens wird N-Brom-succinimid, als Iodierungsagens ein Gemisch aus Iodbenzol-diacetat und elementarem Iod im molaren Verhältnis von eins zu eins verwendet. Die isolierte Ausbeute nach chromatographischer Reinigung wird im Fall der Bromierung mit 95 %, im Fall der Jodierung mit 50 % angegeben.

Analog ist auch die von Clark et al. beschriebene Bromierung orthometallierter 2-Phenylchinolin- und 2,3-Diphenylchinoxalin-Liganden von Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Carbony-Chloro-Komplexen mit Pyridiniumperbromid zu sehen. Nach chromatographischer Reinigung wurden Ausbeuten von 27 % bis 92 % erhalten [A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright J. Organomet. Chem., 2000, 598, 262-275].

Diese beide Stellen weisen folgende Nachteile auf:

- (1) Es wird nur die Derivatisierung von Ru- oder Os-Komplexen, nicht aber diejenige von Rh- oder Ir-Verbindungen beschrieben.
- (2) Es wird keine sinnvolle Lehre erteilt, wie man – beim Vorliegen von mehreren substituierbaren Stellen – gezielt zu den gewünschten Mono-, oder Di-, oder Tri- oder Tetra- funktionalisierten Verbindungen gelangt, da in beiden Fällen jeweils nur eine Halogenierung pro Komplex-Molekül möglich ist.

Dagegen ist die selektive 5'-Mono-, 5',5"-Di-, 5',5",5'''-Tri- und 5',5",5''',5''''-Tetra-Halogenierung von bis-, tris- oder tetrakis-orthometallierten Organo-Rhodium- bzw. Organo-Iridium-Verbindungen in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die neuen Verbindungen (I) oder (II) - gemäß Schema 1 - ausgehend von tris-orthometallierten Organo-Rhodium bzw.

Organo-Iridium-Verbindungen, und daß die neuen Verbindungen (V) oder (VII) - gemäß Schema 2 - ausgehend von tetrakis-orthometallierten verbrückten Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen, und daß die neuen Verbindungen (IX), (XI), (XIII) oder (XV) - gemäß Schema 3 - ausgehend von kationischen, neutralen oder anionischen funktionalisierten bis-orthometallierten Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen mit einem Halogen bzw. Interhalogen, in Anwesenheit einer Base und gegebenenfalls einer Lewisäure, bzw. einer organischen N-Halogen-Verbindung bzw. einem Halogenierungsagens bestehend aus einer organischen O-Halogen-Verbindung und einem Halogen X_2 , unter geeigneter Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses des entsprechenden Halogenierungsagens zu den Verbindungen (III), (IV), (VI), (VIII), (X), (XII), (XIV) bzw. (XVI) sowie unter geeigneter Wahl der Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Reaktionsmedium, Konzentration und Reaktionszeiten reproduzierbar in etwa 90 - 98 % iger Ausbeute, ohne Verwendung chromatographischer Reinigungsverfahren, in Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC erhalten werden (siehe Beispiel 1-10).

Das oben beschriebene Verfahren zeichnet sich durch drei Eigenschaften besonders aus, die in dieser Form bisher nicht in der Literatur beschrieben wurden:

Erstens ist die selektive 5'-Mono-, 5',5"-Di-, 5',5'',5'''-Tri- und 5',5'',5''',5''''-Tetra-Halogenierung unerwartet und in dieser Form nicht bekannt. Vermutlich resultiert sie aus der Aktivierung, die die zum Rhodium- bzw. Iridium-Atom para-ständige Position durch dieses erfährt. Die unerwartet hohe Aktivität dieser Position gegenüber einer elektrophilen Substitution, hier der Halogenierung, wird durch den Einsatz milder Halogenierungsagentien gezielt ausgenutzt.

Entscheidend zur Erzielung von hohen Selektivitäten und hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ist das Arbeiten in Gegenwart eines säurebindenden Agens, welches die im Verlauf der Substitution gebildete Halogenwasserstoffsäure bindet. Dies ist ein überraschender Befund, durch den Nebenreaktionen offenbar wirksam unterdrückt werden.

Die erfindungsgemäßen Halogenierungsagentien enthalten dementsprechend ein säurebindendes Agens, wie eine Base, welche entweder intrinsischer Bestandteil

des Halogenierungsagens ist oder zusätzlich zum Halogenierungsagens zugesetzt wird.

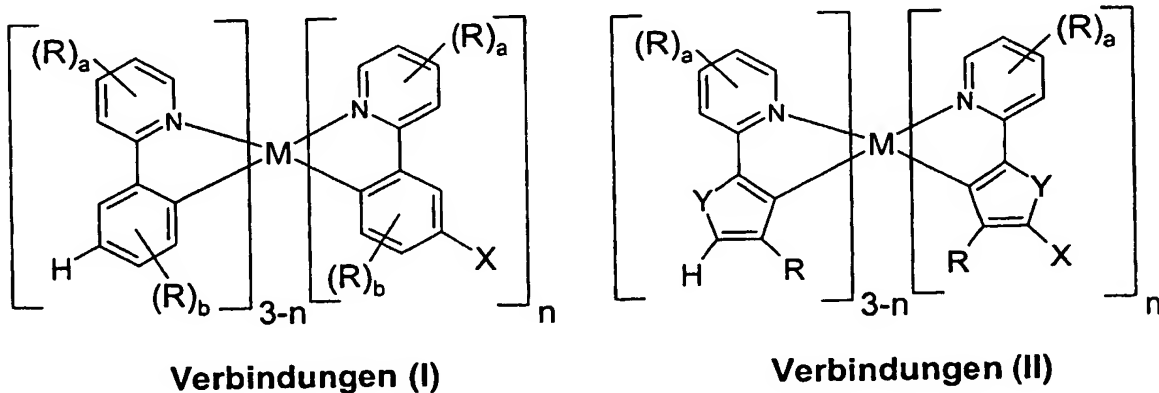
Zweitens ist der hohe erzielte Umsatz, der sich in den reproduzierbar sehr guten Ausbeuten an isoliertem Produkt widerspiegelt, unerwartet und einzigartig für die Halogenierung von orthometallierten Liganden, gebunden an Metalle der Eisentriade.

Drittens fallen die erhaltenen Verbindungen, ohne aufwendige chromatographische Reinigung, in sehr guten Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC an. Dies ist für die Verwendung in opto-elektronischen Bauelementen, bzw. der Benutzung als Zwischenprodukte für die Darstellung entsprechender Verbindungen essentiell.

Wie oben geschildert, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht vorbeschrieben und damit neu.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit die Verbindungen (I) und (II) gemäß Schema 1,

Schema 1:

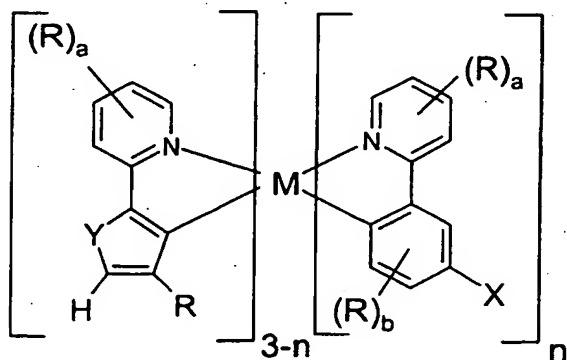


wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

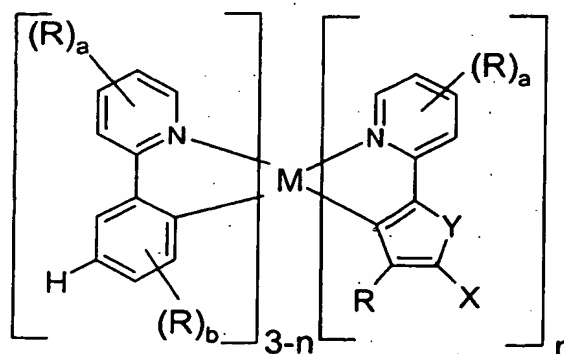
M	Rh, Ir
X	F, Cl, Br, I

- Y O, S, Se
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,
- b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1.
- n ist 1, 2 oder 3

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind solche Rh- bzw. Ir-komplexe, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei Verbindungen (I) und solche von Verbindungen (II) aufweisen, d.h. gemischte Ligandensysteme. Diese werden durch die Formeln (Ia) und (IIa) beschrieben:



Verbindungen (Ia)

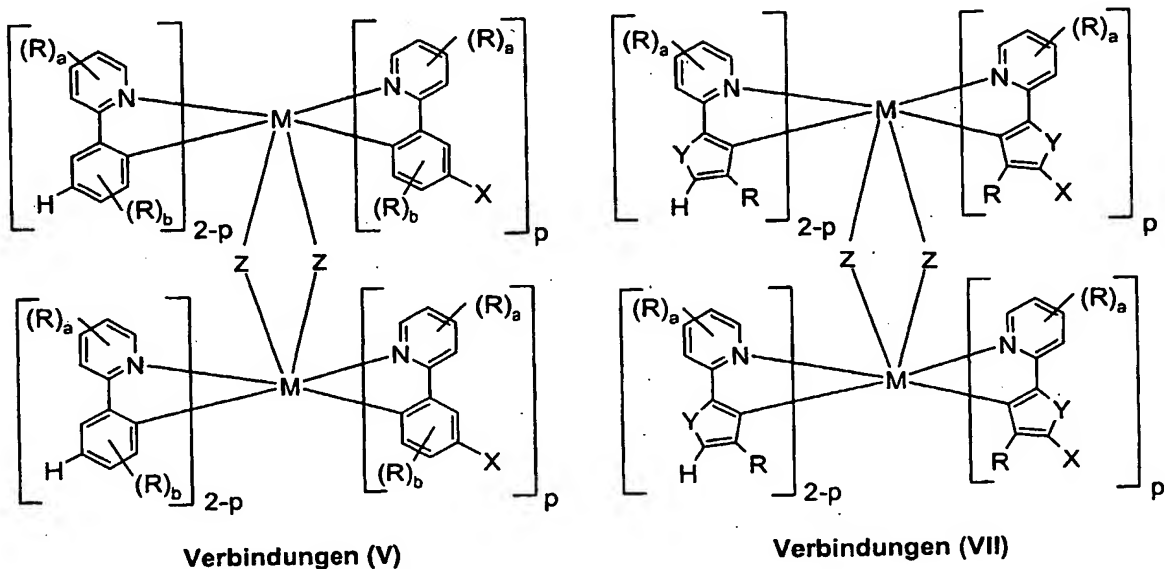


Verbindungen (IIa)

wobei die Symbole und Indizes die unter den Formel (I) und (II) genannten Bedeutungen haben.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit die Verbindungen (V) und (VII) gemäß Schema 2,

Schema 2:



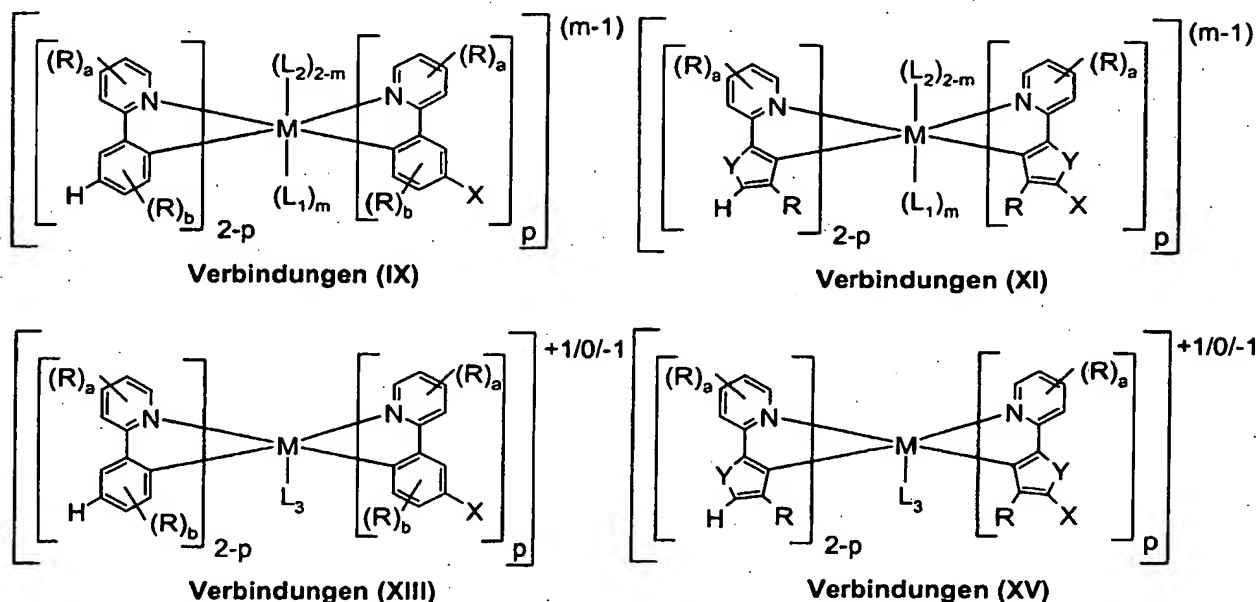
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M	Rh, Ir
X	F, Cl, Br, I
Y	O, S, Se
Z	ist gleich F, Cl, Br, J, O-R ¹ , S-R ¹ , N(R ¹) ₂
R	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -S-, -NR ¹ -, oder -CONR ² - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

- R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
 a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,
 b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1.
 p ist 1 oder 2

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit die Verbindungen (IX), (XI), (XIII) und (XV) gemäß Schema 3

Schema 3:



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M Rh, Ir
 X F, Cl, Br, I
 Y O, S, Se
 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14

C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

- R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- L_1 ist ein neutraler, einzähniger Ligand
- L_2 ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand
- L_3 ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,
- b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1.
- m ist 0, 1 oder 2
- p ist 1 oder 2

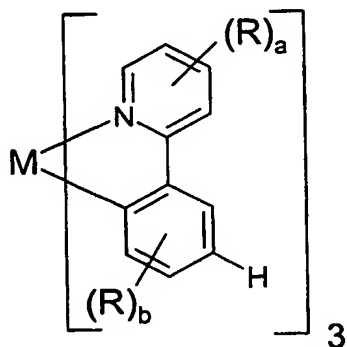
Erfindungsgemäße neutrale, einzähnige Liganden L_1 sind Kohlenmonoxid, Isonitrile wie z.B. *tert*-Butyl-isonitril, Cyclohexylisonitril, Adamantylisonitril, Amine wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphine wie z.B. Trifluorphosphin, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Phosphite wie z.B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsine wie z.B. Trifluorarsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsinin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibine wie z.B. Trifluorstibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin und stickstoffhaltige Heterocyclen wie z.B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin.

Erfindungsgemäße monoanionische, einzähnige Liganden L_2 sind Halogenide, Cyanid, Cyanat, Iso-cyanat, Thiocyanat, Iso-thiocyanat, Alkoholate wie z.B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, Thioalkoholate wie z.B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, Amide wie z.B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, Pyrrolid, Morpholid, Carboxylate wie z.B. Acetat, Trifluoracetat,

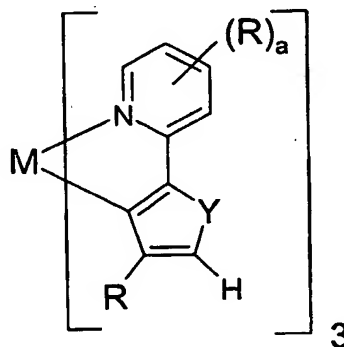
Propionat, Benzoat und anionische, stickstoffhaltige Heterocyclen wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid.

Erfindungsgemäße neutrale oder mono- oder dianionische zweizählige Liganden L_3 sind Diamine wie z. B. Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis-, trans-Diaminocyclohexan, cis-, trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Imine wie z.B. 2[(1-(Phenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(2-Methylphenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(Methylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(ethylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(*iso*-Propylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(*Tert*-Butylimino)ethyl)pyridin, Dimine wie z.B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome wie z.B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphine wie z.B. Bis-diphenylphosphinomethan, Bis-diphenylphosphinoethan, Bis(diphenylphosphino)propan, wie Bis(dimethylphosphino)methan, wie Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, wie Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, wie Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-butylphosphino)propan, 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen wie z.B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzolymethan, Bis(1,1,1-tri-fluoracetyl)methan, 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern wie z.B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren wie z.B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, Dimethylglycin, Alanin, Dimethylaminoalanin, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen wie z.B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholate abgeleitet von Dialkoholen wie z.B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Ditholate abgeleitet von Dithiolen wie z.B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I) bzw. (II), durch Umsetzung der Verbindungen (III) bzw. (IV),



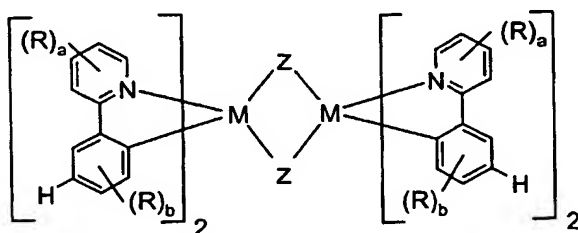
Verbindungen (III)



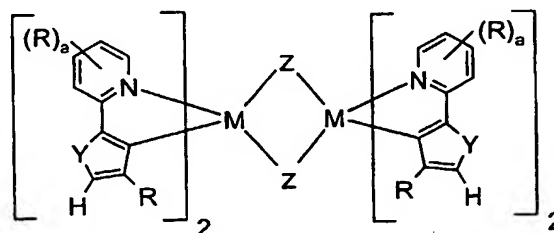
Verbindungen (IV)

worin M und die Reste und Indizes Y, R, a, und b die oben genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagentien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (V) bzw. (VII), durch Umsetzung der Verbindungen (VI) bzw. (VIII),



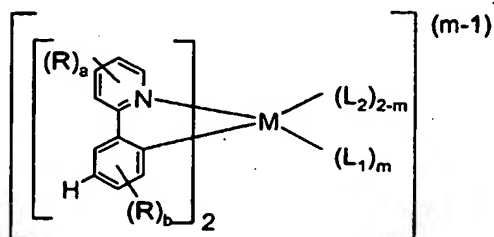
Verbindungen (VI)



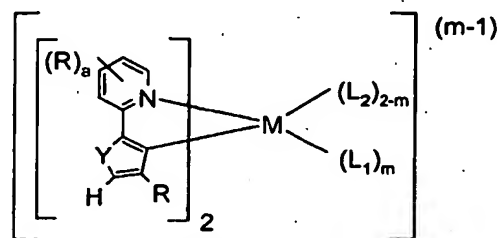
Verbindungen (VIII)

worin M und die Reste und Indizes Z, Y, R, a, und b die oben genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagentien.

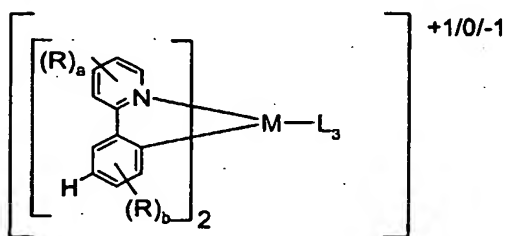
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (IX), (XI), (XIII) bzw. (XV) durch Umsetzung der Verbindungen (X), (XII), (XIV) bzw. (XVI)



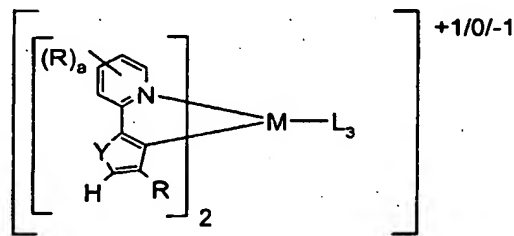
Verbindungen (X)



Verbindungen (XII)



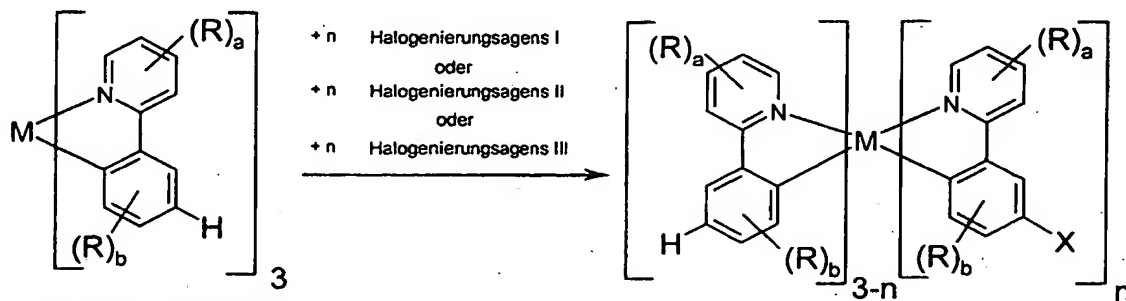
Verbindungen (XIV)



Verbindungen (XVI)

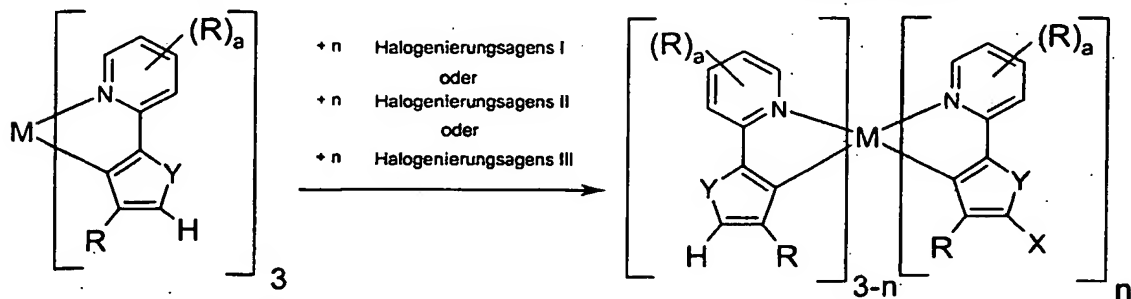
worin M und die Reste und Indizes L_1 , L_2 , L_3 , Y, R, a, b und m die oben genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagentien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch Schema 4 erläutert: Schema 4:



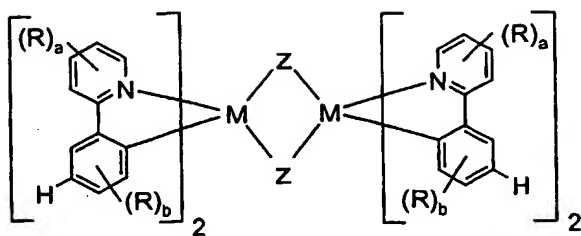
Verbindungen (III)

Verbindungen (I)

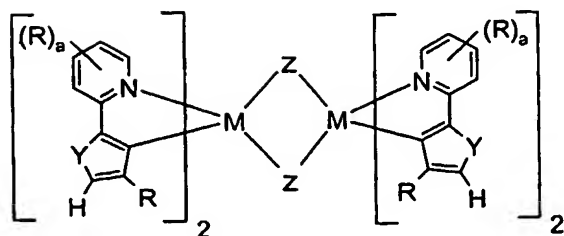


Verbindungen (IV)

Verbindungen (II)

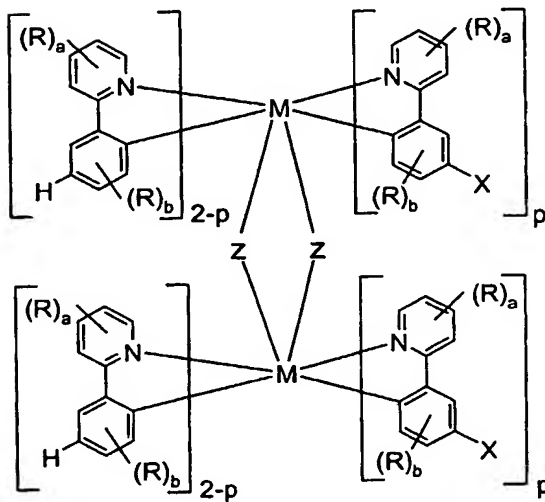


Verbindungen (VI)

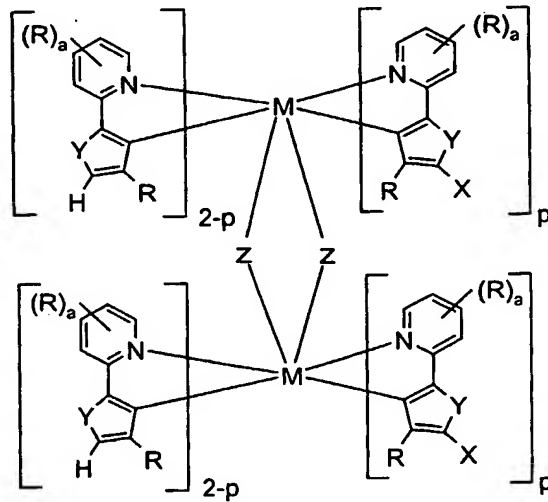


Verbindungen (VIII)

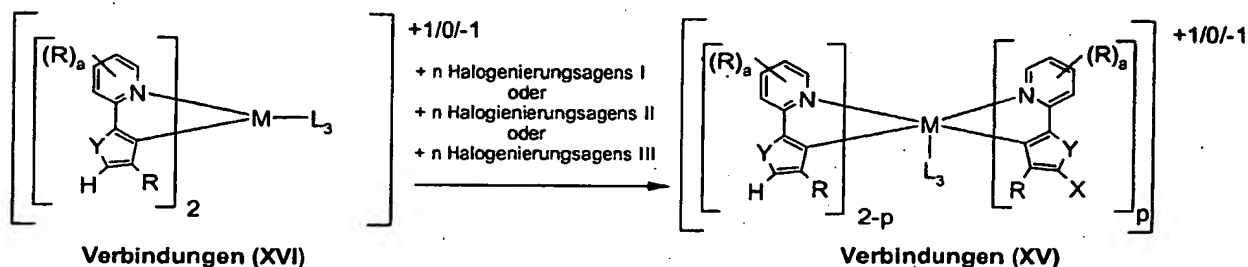
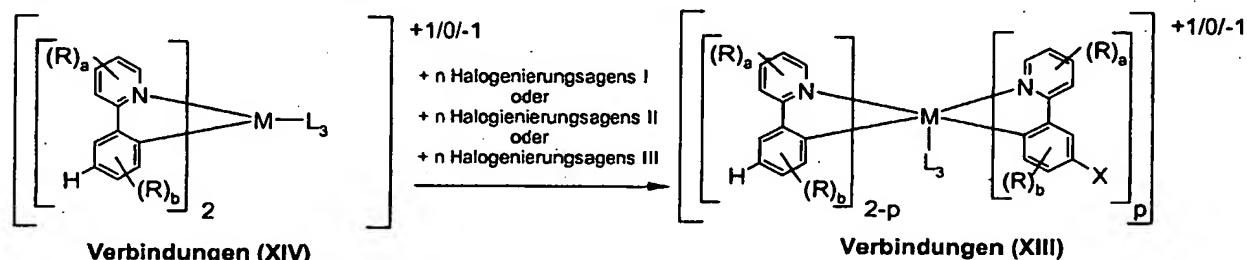
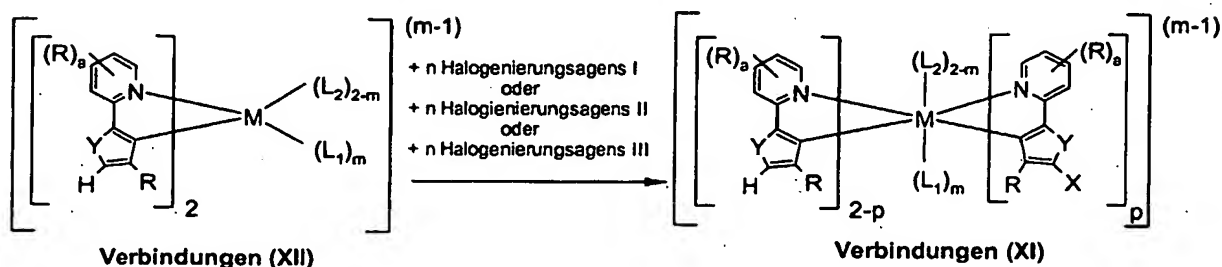
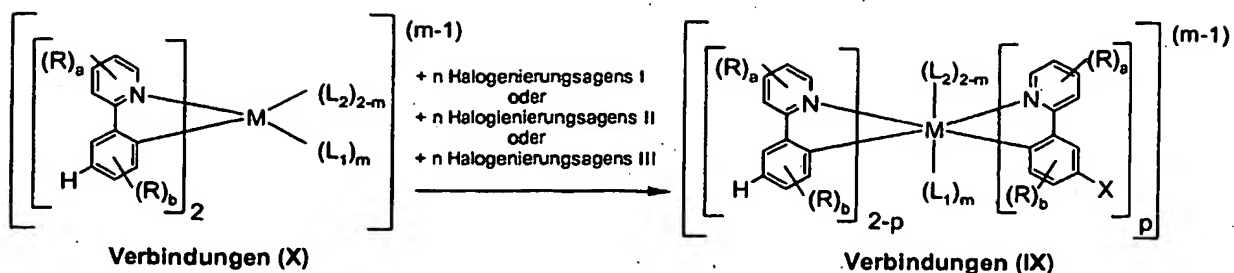
+ n Halogenierungsagens I
oder
+ n Halogenierungsagens II
oder
+ n Halogenierungsagens III



Verbindungen (V)



Verbindungen (VII)



Erfindungsgemäße Halogenierungsmitteln sind die Halogene X₂ bzw. die Interhalogene X-X und eine Base im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 100 und gegebenenfalls eine Lewis-Säure im Verhältnis (Halogen zu Lewisäure) von 1 : 0.1 bis 1 : 0.0001, so z.B. Chlor, Brom oder Iod bzw. Chlorfluorid, Bromfluorid, Iodfluorid, Bromchlorid, Iodchlorid oder Iodbromid in Kombination mit organischen Basen wie Aminen, so z.B. Triethylamin, Tri-*n*-butylamin, Diisopropyl-ethylamin, Morpholin, N-Methylmorpholin und Pyridin, oder Salzen von Carbonsäuren wie Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbenzoat, oder anorganische Basen wie Natrium- oder Kalium-phosphat oder -hydrogenphosphat, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat,

Natrium- oder Kaliumcarbonat, aber auch organische Bromkomplexe, wie Pyridiniumperbromid, jeweils gegebenenfalls in Kombination mit einer Lewis-Säure wie z.B. Bortrifluorid, Bortrifluoridetherat, Bortrichlorid, Bortribromid, Bortrijodid, Aluminiumtrichlorid, Aluminiumtribromid, Aluminiumtriiodid, Eisen(III)chlorid, Eisen(III)bromid, Zink(II)chlorid, Zink(II)bromid, Zinn(IV)chlorid, Zinn(IV)bromid, Phosphorpentachlorid, Arsenpentachlorid und Antimonpentachlorid. Diese Halogenierungsagentien werden nachfolgend Halogenierungsagentien (I) genannt.

Weitere erfindungsgemäße Halogenierungsagentien sind organische N-X-Verbindung, wie 1-(Chlormethyl)-4-fluor-1,4-diazonia-bicyclo-[2.2.2]-octan-bis—(tetra-fluoroborat), N-Halogen-carbonsäureamide so z. B. N-Chlor-, N-Brom und N-Iod-acetamid, N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-propionamid, N-Chlor-, N-Brom und N-Iod-benzoesäureamid, oder N-Halogen-carbonsäureimide wie z.B. N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-succinimid, N-Chlor-, N-Brom und N-Iod-phthalimid, oder N-Dihalogen-sulfonsäureamide, wie Benzolsulfo-N-dibromamid, oder N-Halogen-sulfonsäureamid-salze, wie Chloramin B oder T.

Diese Halogenierungsagentien werden nachfolgend Halogenierungsagentien (II) genannt.

Bei den Halogenierungsagentien (II) kann der additive Einsatz von Lewissäuren, wie sie beispielsweise oben aufgeführt wurden, ebenfalls vorteilhaft sein.

Nochmals weitere erfindungsgemäße Halogenierungsagentien sind organische O-X-Verbindung und Halogene X_2 im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1, wie Iod-aryl-dicarboxylate im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1 mit einem Halogen X_2 so z. B. Iodbenzol-diacetat bzw. Bistrifluoracetoxy-iodbenzol und elementares Brom im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1 oder Iodbenzol-diacetat bzw. Bistrifluoracetoxy-iodbenzol und elementares Iod im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1.

Diese Halogenierungsagentien werden nachfolgend Halogenierungsagentien (III) genannt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien (I), (II) oder (III) - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (III), (IV), (X), (XII), (XIV) oder (XVI) von 1 : 1 selektiv zu den Verbindungen (I), (II) mit $n = 1$ und (IX), (XI), (XIII), oder (XV) mit $p = 1$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien (I), (II) oder (III) - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (III), (IV), (VI), (VIII), (X), (XII), (XIV) oder (XVI) von 2 : 1 selektiv zu den Verbindungen (V) oder (VII) mit $p = 1$ und (I) oder (II) mit $n = 2$ und (IX), (XI), (XIII), oder (XV) mit $p = 2$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien (I), (II) oder (III) - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 3 : 1 selektiv zu den Verbindungen (I) oder (II) mit $n = 3$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien (I), (II) oder (III) - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (VI) oder (VIII) von 4 : 1 bis 1000:1 selektiv zu den Verbindungen (V) oder (VII) mit $p = 2$. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Die hier beschriebenen stöchiometrischen Verhältnisse sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, da sie zu einheitlich substituierten Produkten führen. Es ist selbstverständlich, daß leichte Abweichungen von den o. g. Verhältnissen immer noch zu guten bis akzeptablen Ergebnissen führen.

Erfindungsgemäß kann der Reaktionsmischung gegebenenfalls ein Reduktionsmittel im molaren Verhältnis von 0.1 : 1 bis 10 : 1 bezogen auf die Verbindungen (III), (IV), (VI), (VIII), (X), (XII), (XIV) oder (XVI) zugesetzt werden. Erfindungsgemäße

Reduktionsmittel sind Hydrazin und Hydrochinone wie z.B. Hydrochinon oder Tetrachlorhydrochinon, 2,3-Dichlor-5,6-dicyanohydrochinon.

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind protische oder aprotische, halogenfreie oder halogenierte Lösemittel so z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril, Ether wie Diethylether, THF oder Dioxan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzonitril, Nitrobenzol oder Chlorbenzol, N,N-Dialkylamide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidinon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Dimethylsulfon oder Sulfolan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, bevorzugt sind aromatische oder chlorierte Lösemittel.

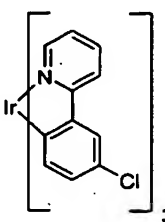
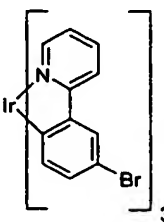
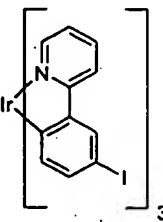
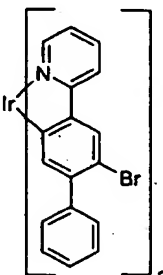
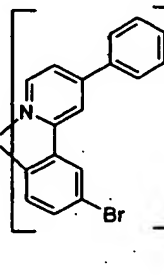
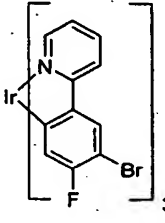
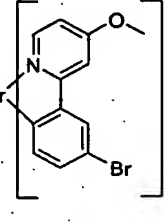
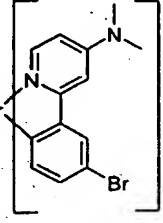
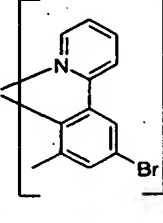
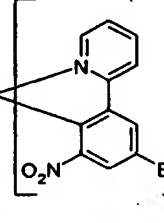
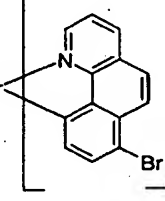
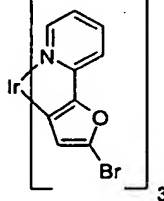
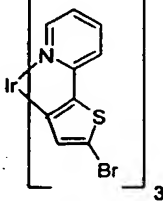
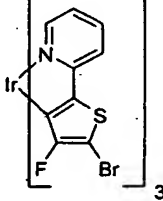
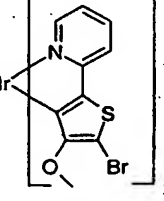
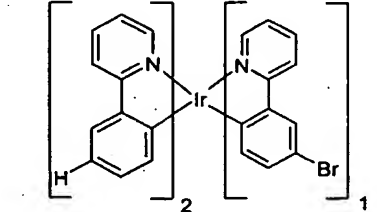
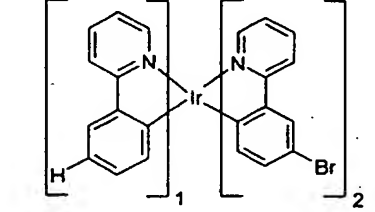
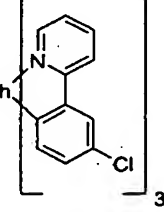
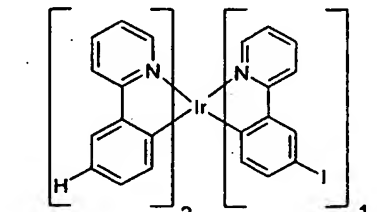
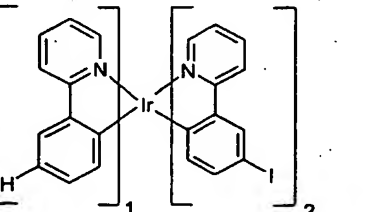
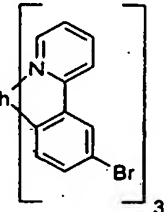
Erfindungsgemäß wird die Umsetzung im Temperaturbereich von -78°C bis 150°C , bevorzugt bei 0°C bis 100°C , ganz bevorzugt bei 10°C bis 60°C durchgeführt.

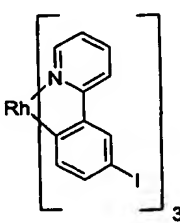
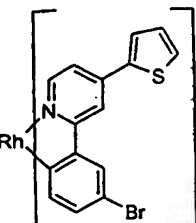
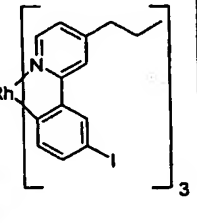
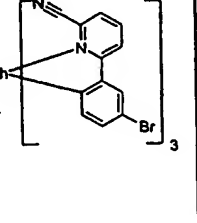
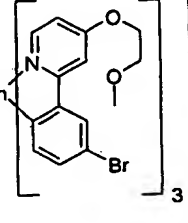
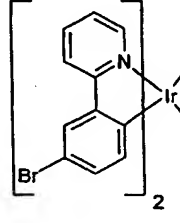
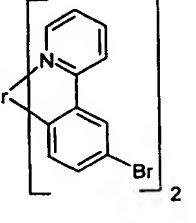
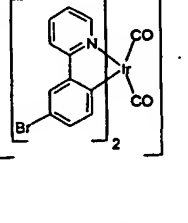
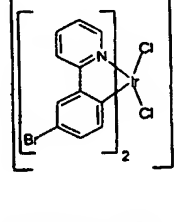
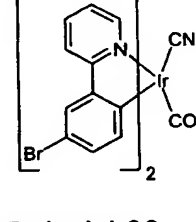
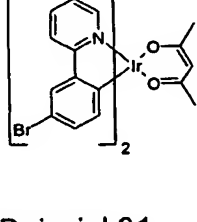
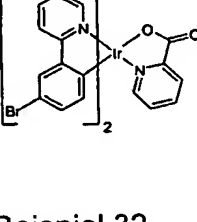
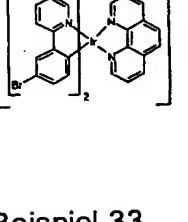
Erfindungsgemäß liegt die Konzentration der Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte - Verbindungen (III), (IV), (VI), (VIII), (X), (XII), (XIV) oder (XVI) - im Bereich von 0.0005 mol/l bis 2 mol/l , besonders bevorzugt im Bereich von 0.002 mol/l bis 0.1 mol/l .

Erfindungsgemäß können die Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte gelöst oder suspendiert im Reaktionsmedium vorliegen.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 10 Minuten bis zu 100 Stunden durchgeführt, bevorzugt innerhalb von 1 h bis 40 h.

Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für Verbindungen (I), (II), (Ia), (IIa), (V), (VII), (IX), (XI), (XIII) bzw. (XV) herstellen.

				
Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
				
Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
				
Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15
				
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18		
				
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21		

 <p>Beispiel 22</p>	 <p>Beispiel 23</p>	 <p>Beispiel 24</p>	 <p>Beispiel 25</p>	 <p>Beispiel 26</p>
 <p>Beispiel 26</p>	 <p>Beispiel 27</p>			 <p>Beispiel 28</p>
 <p>Beispiel 29</p>	 <p>Beispiel 30</p>	 <p>Beispiel 31</p>	 <p>Beispiel 32</p>	 <p>Beispiel 33</p>

Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen können nun beispielsweise als Co-Monomere für Erzeugung entsprechender konjugierter oder auch teilkonjugierter Polymere Verwendung finden. So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP-A- 707020), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-carbazole oder auch Polythiophene (z. B. gemäß EP-A-1028136) einpolymerisiert werden.

Die in EP-A-842208 und WO 00/22026 offenbarten Polyfluorene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in EP-A-707020 offenbarten Poly-spirobifluorene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in WO 92/18552 offenbarten Poly-para-phenylene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in EP-A-1028136 offenbarten Polythiophene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen natürlich auch durch die beispielsweise o. g. Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu erweiterten niedermolekularen Rh- oder Ir-Komplexen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gem. SUZUKI oder mit Aminen gem. HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

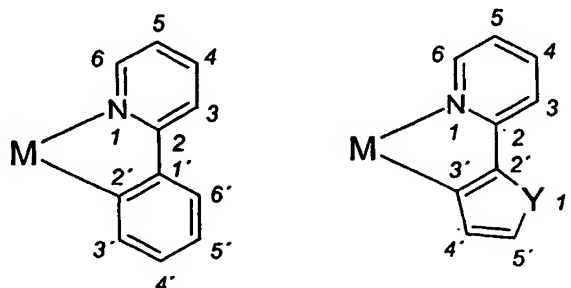
Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

1. Synthese von symmetrisch und asymmetrisch funktionalisierten tris-ortho-metallierten Organo-Rhodium- bzw. Organo-Iridium-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - an Luft unter Verwendung handelsüblicher Lösungsmittel durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [Brom, Iod, N-Chlor-succinimid, N-Brom-succinimid, N-Ethyl-di-iso-propylamin, Eisen(III)chlorid, Iodbenzol-diacetat, Hydrochinon] bezogen. Vor der Verwendung der N-Halogen-Imide und des Iodbenzol-diacetats wurde der Gehalt an aktivem Halogen jodometrisch bestimmt [analog zu: K. W. Rosenmund, W. Kuhnhenh, Ber. 1923, 56, 1262]. *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III), *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)-4-fluorphenyl- κ C]-iridium(III) und) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)-4-methoxyphenyl- κ C]-iridium(III) wurden wie in der nicht offengelegten Anmeldung DE 10104426.7 beschrieben dargestellt. Tetrakis[(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C][di- μ -chloro]-di-iridium(III) wurde nach Literaturmethoden (S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6647) dargestellt.

Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale wurden zum Teil durch H-H-COSY-Spektren, die der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale jeweils über DEPT-135-Spektren abgesichert. Numerierungsschema für die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale [nach: C. Coudret, S. Fraysse, J.-P. Launay, Chem. Commun., 1998, 663-664]:

Schema 3:



Beispiel 1: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-chlorophenyl)-κC]-iridium(III)

4.407 g (33.0 mmol) N-Chlor-succinimid wurden unter Lichtausschluß zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan gefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 50 ml wurde die Lösung mit 500 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10^{-4} mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.7% nach ^1H -NMR - betrug 7.210 - 7.356 g entsprechend 95.1 - 97.0 %.

^1H NMR (DMSO- d_6): [ppm] = 8.32 (br. dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H6), 7.91 (d, 1 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, H6'), 7.87 (ddd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H5), 7.42 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H3), 7.26 (ddd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H4), 6.87 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, H4'), 6.63 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H3').

Beispiel 2: *fac*-Bis[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromophenyl)-κC]-iridium(III)

Unter Lichtausschluß wurde zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan eine

Lösung von 1.816 g (10.2 mmol) N-Brom-succinimid (Gehalt an aktivem Brom: 98 %) in 100 ml Dichlormethan tropfenweise während 1 h gefügt. Die Lösung wurde weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 100 ml wurde die Lösung mit 500 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.7% nach ¹H-NMR - betrug 7.138 - 7.197 g entsprechend 97.2 - 98.1 %.

¹HNMR (DMSO-d₆): [ppm] = 8.25 - 8.22 (m, 1 H), 8.16 - 8.12 (m, 2 H), 7.95 - 7.93 (m, 1 H), 7.86 - 7.74 (m, 5 H), 7.52 - 7.45 (m, 3 H), 7.21 - 7.17 (m, 1 H), 7.16 - 7.11 (m, 2 H), 6.89 - 6.78 (m, 3 H), 6.75 - 6.53 (m, 5 H).

Beispiel 3: *fac*-[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-bis[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromphenyl)-κC]-iridium(III)

Unter Lichtausschluß wurde zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan eine Lösung von 3.632 g (20.4 mmol) N-Brom-succinimid (Gehalt an aktivem Brom: 98 %) in 100 ml Dichlormethan tropfenweise während 1 h gefügt. Die Lösung wurde weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 100 ml wurde die Lösung mit 500 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.7% nach ¹H-NMR - betrug 7.858 - 7.907 g entsprechend 96.7 - 97.3 %.

¹HNMR (DMSO-d₆): [ppm] = 8.25 - 8.22 (m, 2 H), 8.16 - 8.12 (m, 1 H), 7.95 - 7.93 (m, 2 H), 7.86 - 7.74 (m, 4 H), 7.52 - 7.45 (m, 3 H), 7.21 - 7.17 (m, 2 H), 7.16 - 7.11 (m, 1 H), 6.89 - 6.78 (m, 3 H), 6.75 - 6.53 (m, 4 H).

Beispiel 4: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromphenyl)-κC]-iridium(III)

7.120 g (40.0 mmol) N-Brom-succinimid wurden unter Lichtausschluß zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan gefügt. Nach ca. 1 h fiel das Produkt als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus der gelben Reaktionslösung aus. Die

Suspension wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Suspension im Vakuum auf ein Volumen von 200 ml wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), zehn mal mit 100 ml Wasser und einmal mit 100 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.7% nach ¹H-NMR - betrug 8.520 - 8.610 g entsprechend 95.5 - 96.5 %.

¹HNMR (DMSO-d₆): [ppm] = 8.26 (br. dd, 1 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, H6), 7.96 (d, 1 H, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, H6'), 7.85 (ddd, 1 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, H5), 7.49 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, H3), 7.20 (ddd, 1 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, H4), 6.89 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, H4'), 6.53 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, H3').

¹³C{¹H}NMR (DMSO-d₆): [ppm] = 163.8 (q), 158.1 (q), 147.2 (t), 146.8 (q), 138.0 (t), 137.6 (t), 131.8 (t), 126.7 (t), 123.9 (t), 120.0 (t), 113.5 (q).

Beispiel 5: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromphenyl)-κC]-iridium(III)

Unter Lichtausschluß wurden zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan 12.925 g = 17.42 ml (100 mmol) N-Ethyl-di-iso-propylamin, 7.991 g = 2.58 ml (50 mmol) Brom und 16.2 mg (0.1 mmol) wasserfreies Eisen(III)chlorid gefügt. Nach ca. 6 h fiel das Produkt als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus der rotbraunen Reaktionslösung aus. Die Suspension wurde weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Suspension im Vakuum auf ein Volumen von 200 ml wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), zehn mal mit 100 ml Wasser und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.5% nach ¹H-NMR - betrug 8.340 - 8.481 g entsprechend 93.6 - 95.1 %.

¹HNMR- und ¹³C{¹H}NMR-spektroskopische Daten siehe Beispiel 4.

Beispiel 6: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-iodphenyl)-κC]-iridium(III)

Unter Lichtausschluß wurden zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan 10.152 g (40 mmol) Iod und 6.442 g (20 mmol) Iodbenzol-diacetat

gefügt. Nach ca. 24 h fiel das Produkt als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus der rotbraunen Reaktionslösung aus. Die Suspension wurde weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Suspension im Vakuum auf ein Volumen von 100 ml wurde diese mit 500 ml Ethanol versetzt, anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 100 ml Ethanol dreimal mit 100 ml Wasser und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum (60°C, 10^{-4} mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.7% nach $^1\text{H-NMR}$ - betrug 9.819 - 9.995 g entsprechend 95.1 - 96.8 %.

$^1\text{HNMR}$ (DMSO- d_6): [ppm] = 8.22 (br. d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H6), 8.06 (d, 1 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, H6'), 7.83 (br. m, 1 H, H5), 7.45 (br. d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, H3), 7.40 (br. m, 1 H, H4), 7.02 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, H4'), 6.41 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H3').

Beispiel 7: *fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)(5-iodophenyl)- κC]-iridium(III)*

Unter Lichtausschluß wurden zu einer gut gerührten Lösung von 6.548 g (10.0 mmol) *fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)phenyl- κC]-iridium(III)* in 1500 ml Dichlormethan 13.500 g (60 mmol) N-Iodsuccinimid und 16 mg (0.1 mmol) Eisen(III)chlorid gefügt. Nach ca. 48 h fiel das Produkt als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus der gelben Reaktionslösung aus. Die Suspension wurde weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Suspension im Vakuum auf ein Volumen von 100 ml wurde diese mit 500 ml Ethanol versetzt, anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 100 ml Ethanol dreimal mit 100 ml Wasser und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum (60°C, 10^{-4} mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.5% nach $^1\text{H-NMR}$ - betrug 9.427 - 9.657 g entsprechend 91.3 - 93.5 %.

$^1\text{HNMR-NMR}$ -spektroskopische Daten siehe Beispiel 6.

Beispiel 8: *fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)-5-brom-4-fluorphenyl- κC]-iridium(III)*

Unter Lichtausschluß wurde zu einer gut gerührten Lösung von 7,082 g (10.0 mmol) *fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)4-fluorphenyl- κC]-iridium(III)* in 1200 ml Dichlormethan eine Lösung von 5,323 g (30.2 mmol) N-Brom-succinimid (Gehalt an aktivem Brom: 98 %) in 100 ml Dichlormethan tropfenweise während 1 h zugefügt. Die Lösung wurde weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf ein

Volumen von 100 ml wurde die Lösung mit 500 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.7% nach ¹H-NMR - betrug 8.916 g entsprechend 94.3 %.

¹HNMR (DMSO-d₆): [ppm] = 8.29 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, H6), 8.18 (d, 1 H, ⁴J_{HF} = 6.7 Hz, H6'), 7.89 (br. dd, 1 H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 6.0 Hz, H5), 7.48 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, H3), 7.23 (br. dd, 1H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, ³J_{HH} = 6.0 Hz, H4), 6.27 (d, 1H, ³J_{HF} = 9.7 Hz, H3').

Beispiel 9: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)-5-brom-4-methoxyphenyl-κC]-iridium(III)

7.120 g (40.0 mmol) N-Brom-succinimid wurden unter Lichtausschluß zu einer gut gerührten Lösung von 7.449 g (10.0 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)-4-methoxyphenyl-κC]-iridium(III) in 1500 ml Dichlormethan gefügt. Die Lösung wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0.3 ml Hydrazinhydrat und Einengen der Suspension im Vakuum auf ein Volumen von 200 ml wurde diese mit 500 ml Ethanol versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene mikrokristalline Niederschlag wurde abfiltriert (P4), zehnmal mit 100 ml Wasser / Ethanol (1 : 1 vv) und einmal mit 100 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.7% nach ¹H-NMR - betrug 9.190 g entsprechend 93.6 %.

¹HNMR (DMSO-d₆): [ppm] = 8.11 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H6), 7.96 (s, 1 H, H6'), 7.78 (br. dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 6.0 Hz, H5), 7.48 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, H3), 7.21 (br. dd, 1H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, ³J_{HH} = 6.0 Hz, H4), 6.35 (s, 1H, H3').

Beispiel 10: *Tetrakis*[(2-pyridinyl-κN)(5-bromphenyl)-κC][di-μ-chloro]-di-iridium(III)

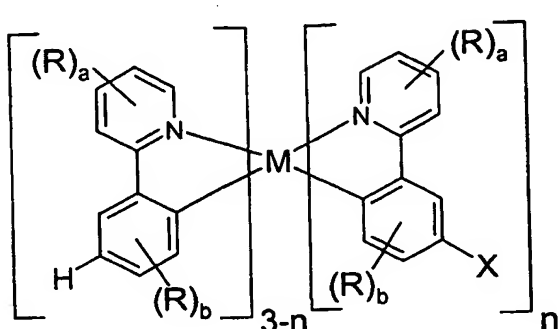
Unter Lichtausschluß wurde zu einer gut gerührten Lösung von 10.721 g (10.0 mmol) *Tetrakis*[(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC][di-μ-chloro]-di-iridium(III) und 1.081 g (10 mmol) Hydrochinon in 1200 ml Dichlormethan eine Lösung von 10.680 g (60 mmol) N-Brom-succinimid (Gehalt an aktivem Brom: 98 %) zugefügt. Die Lösung wurde weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 200 ml wurde die Lösung mit 2000 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 50 ml Ethanol

gewaschen und dann im Vakuum (60°C , 10^{-4} mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von $> 99.0\%$ nach $^1\text{H-NMR}$ - betrug 12.68 g entsprechend 91.0 %.

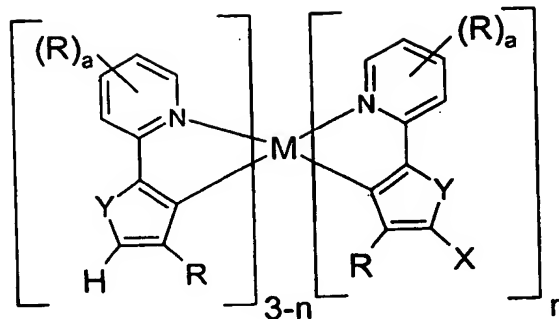
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 9.11 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, H6), 7.79 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H3), 7.72 (br. dd, 1 H, H5), 7.54 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.15$ Hz, H6'), 6.74 (br. dd, 1H, H4), 6.62 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.15$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.35$ Hz, H4'), 5.65 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.35$ Hz, H3').

Patentansprüche:

1. Verbindung gemäß Formel (I) und (II),



Verbindungen (I)

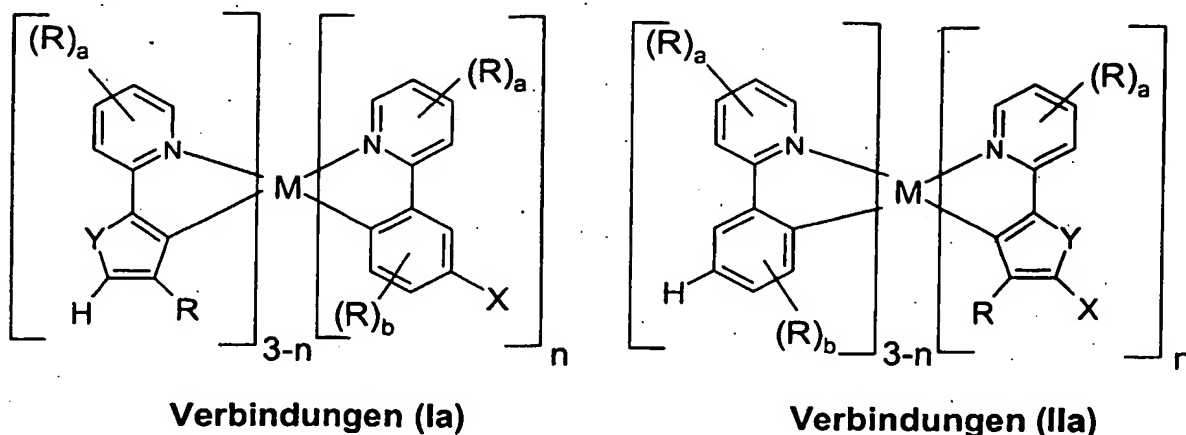


Verbindungen (II)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M ist gleich Rh, Ir
- X ist gleich oder verschieden F, Cl, Br, I
- Y ist gleich oder verschieden O, S, Se
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- a ist gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,
- b ist gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1.
- n ist 1, 2 oder 3.

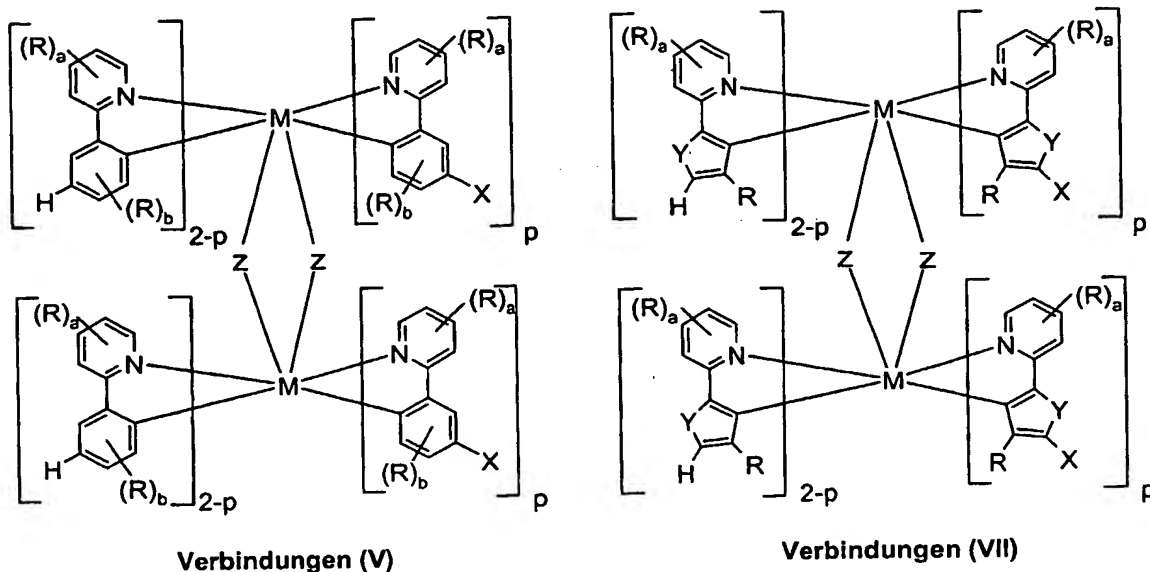
2. Verbindung gemäß Formel (Ia) und (IIa)



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M ist gleich Rh, Ir
- X ist gleich oder verschieden F, Cl, Br, I
- Y ist gleich oder verschieden O, S, Se
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- a ist gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,
- b ist gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1.
- n ist 1, 2 oder 3.

3. Verbindung gemäß Formel (V) und (VII)

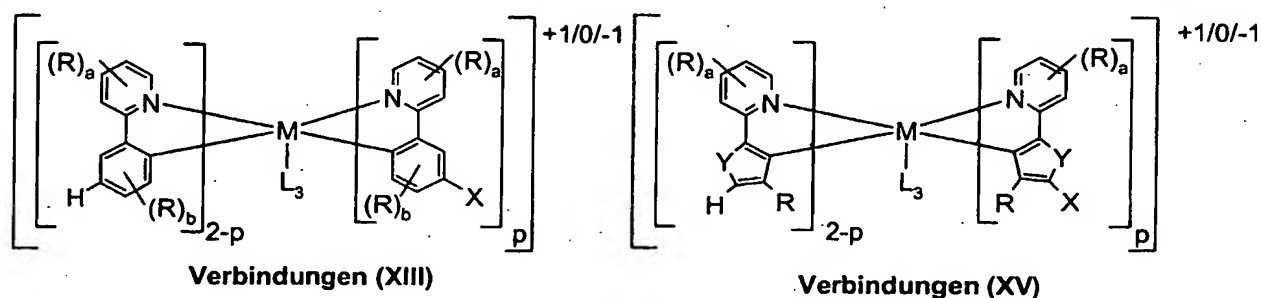
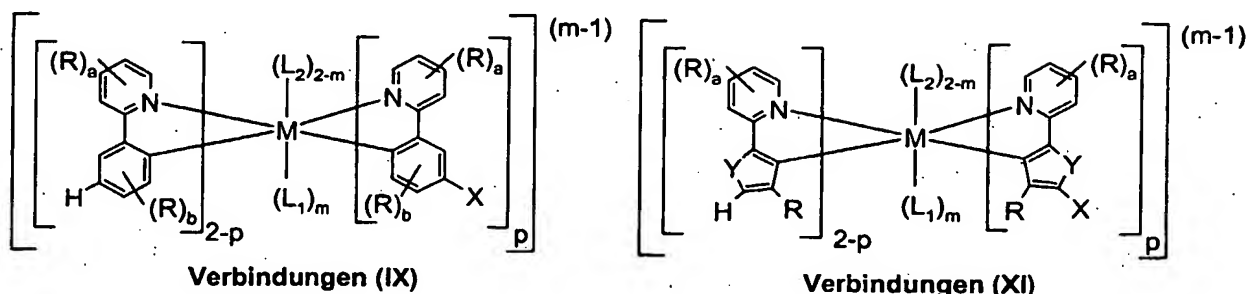


wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| M | Rh, Ir |
| X | F, Cl, Br, I |
| Y | O, S, Se |
| Z | ist gleich F, Cl, Br, J, O-R ¹ , S-R ¹ , N(R ¹) ₂ |
| R | ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -S-, -NR ¹ -, oder -CONR ² - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; |
| R ¹ und R ² | sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, |
| a | ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, |

- b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1,
p ist 1 oder 2.

4. Verbindung gemäß Formel (IX), (XI), (XIII) und (XV)



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M Rh, Ir
X F, Cl, Br, I
Y O, S, Se
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

- R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- L_1 ist ein neutraler, einzähniger Ligand
- L_2 ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand,
- L_3 ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand,
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,
- b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1,
- m ist 0, 1 oder 2,
- p ist 1 oder 2.

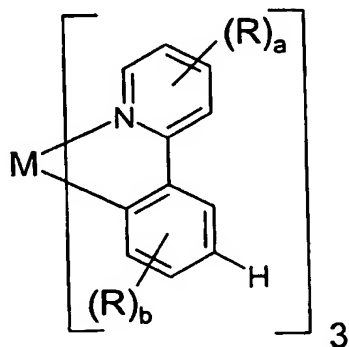
5. Verbindungen gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß L_1 Kohlenmonoxid, ein Isonitril wie z.B. *tert*-Butyl-isonitril, Cyclohexylisonitril, Adamantylisonitril, ein Amin wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, ein Phosphin wie z. B. Trifluorphosphin, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, ein Phosphit wie z.B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, ein Arsin wie z.B. Trifluorarsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, ein Stibin wie z.B. Trifluorstibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin oder ein stickstoffhaltiger Heterocyclus wie Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin, ist.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß L_2 ein Halogenid, Cyanid, Cyanat, Iso-cyanat, Thiocyanat, Iso-thiocyanat, ein Alkoholat wie z.B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, ein Thioalkoholat wie z.B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, ein Amid wie z.B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, Pyrrolid, Morpholid, ein Carboxylat wie z.B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat oder ein anionischer stickstoffhaltiger Heterocyclus wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid, ist.

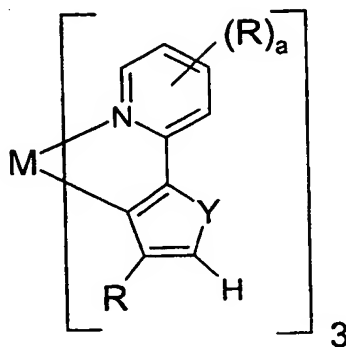
7. Verbindungen gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß L_3 ein Diamin wie z. B. Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, *cis*-, *trans*-

Diaminocyclohexan, cis-, trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, ein Imin wie z.B. 2[(1-(Phenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(2-Methylphenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(Methylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(ethylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(*iso*-Propylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(*Tert*-Butylimino)ethyl)pyridin, ein Dimin wie z.B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, ein Heterocyclus enthaltend zwei Stickstoffatome wie z.B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, ein Diphosphin wie z.B. Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan, wie Bis(dimethylphosphino)methan, wie Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, wie Bis(diethylphosphino)methan, wie Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, wie Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-butylphosphino)propan, ein 1,3-Diketonat abgeleitet von 1,3-Diketon wie z.B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzolymethan, Bis(1,1,1-tri-fluoracetyl)methan, ein 3-Ketonat abgeleitet von 3-Ketoestern wie z.B. Acetessigsäureethylester, ein Carboxylat abgeleitet von Aminocarbonsäuren wie z.B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, Dimethylglycin, Alanin, Dimethylaminoalanin, ein Salicyliminat abgeleitet von Salicyliminen wie z.B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, ein Dialkoholat abgeleitet von Dialkoholen wie z.B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, ein Dithiolat abgeleitet von Dithiolen wie z.B. 1,2-Ethylendithiolat, 1,3-Propylendithiolat ist.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 1, durch Umsetzung der Verbindungen (III) bzw. (IV),



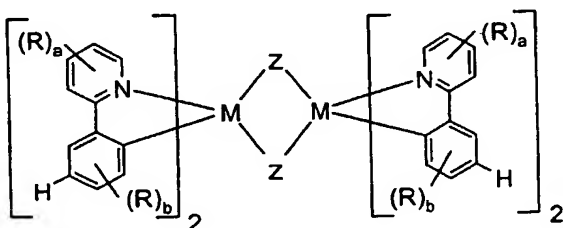
Verbindungen (III)



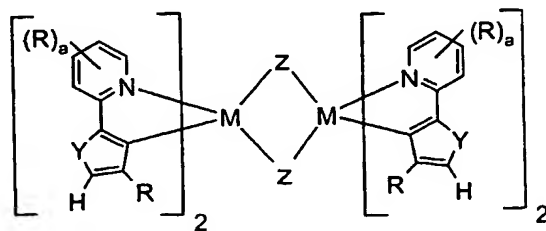
Verbindungen (IV)

worin M und die Reste und Indizes Y, R, a, und b die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagentien.

9. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 3, durch Umsetzung der Verbindungen (VI) bzw. (VIII),



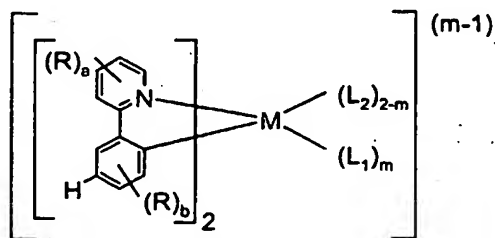
Verbindungen (VI)



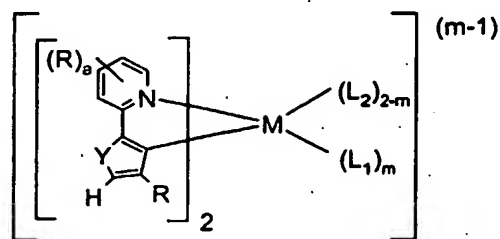
Verbindungen (VIII)

worin M und die Reste und Indizes Z, Y, R, a, und b die in Anspruch 3 genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagentien.

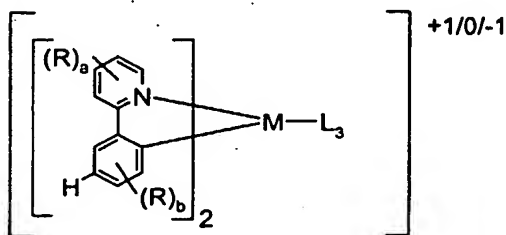
10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 4, durch Umsetzung der Verbindungen (X), (XII), (XIV) bzw. (XVI)



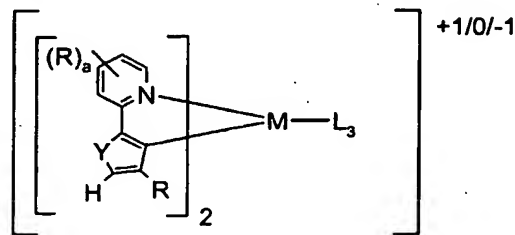
Verbindungen (X)



Verbindungen (XII)



Verbindungen (XIV)



Verbindungen (XVI)

worin M und die Reste und Indizes L₁, L₂, L₃, Y, R, a, b und m die oben genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagentien.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenierungsagens ein Halogen X₂ oder ein Interhalogen X-X und eine Base im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 100 oder ein organischer Bromkomplex, wie Pyridiniumperbromid, und jeweils gegebenenfalls eine Lewis-Säure im Verhältnis (Halogen zu Lewissäure) von 1 : 0.1 bis 1 : 0.0001 verwendet wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogen oder Interhalogen Chlor, Brom oder Iod bzw. Chlorfluorid, Bromfluorid, Iodfluorid, Bromchlorid, Iodchlorid oder Iodbromid verwendet wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 11 und/oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Base organischen Amine, wie Triethylamin, Tri-*n*-butylamin, Diisopropylethylamin, Morpholin, N-Methylmorpholin und Pyridin, oder Salze von Carbonsäuren wie Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbenzoat, oder anorganische Basen wie

Natrium- oder Kalium-phosphat oder -hydrogenphosphat, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat, Natrium- oder Kaliumcarbonat verwendet werden.

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lewis-Säure wie Bortrifluorid, Bortrifluoridetherat, Bortrichlorid, Bortribromid, Bortrijodid, Aluminiumtrichlorid, Aluminiumtribromid, Aluminiumtriiodid, Eisen(III)chlorid, Eisen(III)bromid, Zink(II)chlorid, Zink(II)bromid, Zinn(IV)chlorid, Zinn(IV)bromid, Phosphorpentachlorid, Arsenpentachlorid und Antimonpentachlorid, verwendet wird.
15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenierungsagens eine organische N-X-Verbindung verwendet wird.
16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als organische N-X-Verbindung 1-(Chlormethyl)-4-fluor-1,4-diazonia-bicyclo-[2.2.2]-octan-bis—(tetra-fluoroborat), N-Halogen-carbonsäureamide, wie N-Chlor-, N-Brom und N-Iod-acetamid, N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-propionamid, N-Chlor-, N-Brom und N-Iod-benzoesäureamid, oder N-Halogen-carbonsäureimide, wie N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-succinimid, N-Chlor-, N-Brom und N-Iod-phthalimid, oder N-Dihalogen-sulfonsäureamid, , wie Benzolsulfo-N-dibromamid, oder N-Halogen-sulfonsäureamid-salze, wie Chloramin B oder T, verwendet wird.
17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10 , dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenierungsagens organische O-X-Verbindungen und Halogene X_2 im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1 verwendet werden.
18. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als organische O-X-Verbindungen Iod-aryl-dicarboxylate, wie Iodbenzol-diacetat oder Bistrifluoracetoxy-iodbenzol verwendet werden.
19. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10 , dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien

gemäß den Ansprüchen 11, 15 oder 17 - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (III), (IV), (X), (XII), (XIV) oder (XVI) von 1 : 1 verwendet wird.

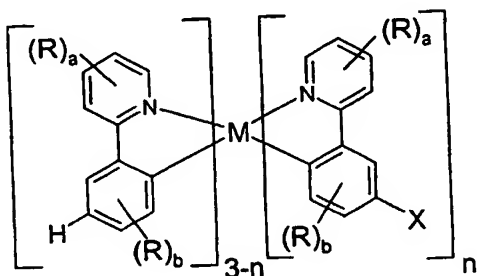
20. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10 , dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien gemäß den Ansprüchen 11, 15 oder 17 - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (III), (IV), (VI), (VIII), (X), (XII), (XIV) oder (XVI) von 2 : 1 verwendet wird.

21. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10 , dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien gemäß den Ansprüchen 11, 15 oder 17 - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 3 : 1 verwendet wird.

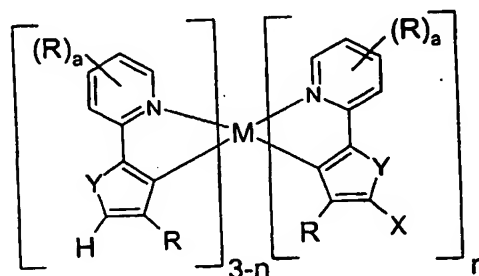
22. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10 , dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien gemäß den Ansprüchen 11, 15 oder 17 - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (VI) oder (VIII) im Bereich von 4 : 1 bis 1000 : 1 verwendet wird.

23. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 , dadurch gekennzeichnet, daß, ihre Reinheit (mittels ^1H -NMR bzw. HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

24. Konjugierte oder teilkonjugierte Polymere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) und/oder (II)

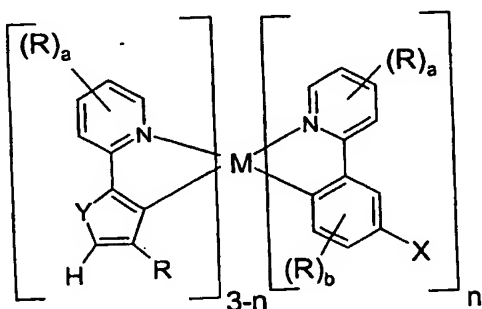


Verbindungen (I)

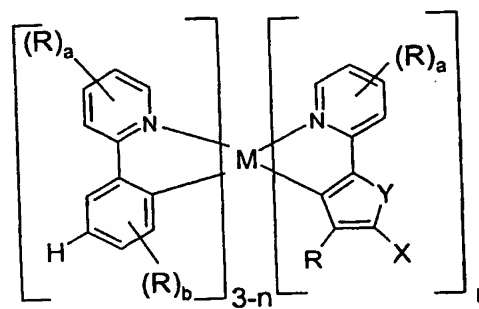


Verbindungen (II)

und/oder der Formel (Ia) und/oder (IIa)

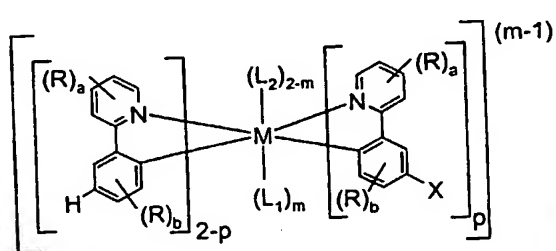


Verbindungen (Ia)

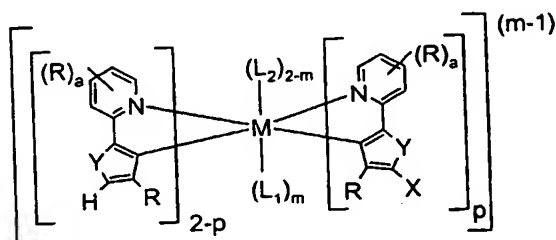


Verbindungen (IIa)

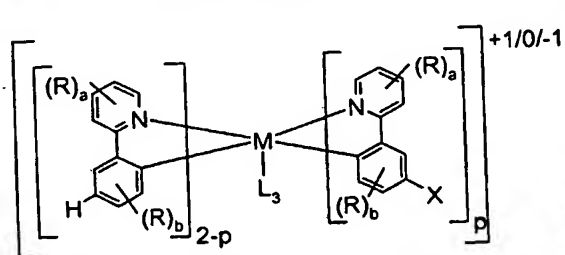
und/oder der Formel (IX), (XI), (XIII) und/oder (XV)



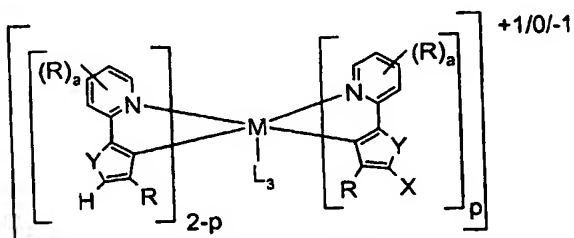
Verbindungen (IX)



Verbindungen (XI)



Verbindungen (XIII)



Verbindungen (XV)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| M | ist gleich Rh, Ir |
| Y | ist gleich oder verschieden O, S, Se |
| R | ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -S-, -NR ¹ -, oder -CONR ² - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; |
| R ¹ und R ² | sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, |
| L ₁ | ist ein neutraler, einzähniger Ligand |
| L ₂ | ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand |
| L ₃ | ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand |
| a | ist gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, |
| b | ist gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1. |
| n | ist 1, 2 oder 3 und |
| m | ist 0, 1 oder 2 |
| p | ist 1 oder 2 |
| X | eine Bindung zum konjugierten oder teilkonjugierten Polymer darstellt. |

25. Polymere gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Polycarbazole und Polythiophene ausgewählt ist.

26. Polymere gemäß Anspruch 24 und 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Homo- oder Copolymer ist.

27. Polymere gemäß einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in organischen Lösemitteln löslich ist.
28. Elektrisches Bauteil enthaltend mindestens ein Polymer gemäß einem der Ansprüche 24 bis 27.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07F15/00 H01L51/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 151 629 A (VANSLYKE STEVEN A) 29 September 1992 (1992-09-29) cited in the application column 1, line 45 - line 50 ---	1-4, 24, 28
A	US 4 539 507 A (VANSLYKE STEVEN A ET AL) 3 September 1985 (1985-09-03) cited in the application column 15; claim 1 ---	1-4, 24, 28
E	EP 1 191 613 A (CANON KK) 27 March 2002 (2002-03-27) page 31 -----	1-28

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 2002

Date of mailing of the international search report

03/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/01841

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5151629	A	29-09-1992	AT 114395 T CA 2072837 A1 DE 69200703 D1 DE 69200703 T2 DK 525739 T3 EP 0525739 A1 ES 2064140 T3 GR 3014974 T3 JP 3213063 B2 JP 5198377 A	15-12-1994 02-02-1993 05-01-1995 06-07-1995 02-01-1995 03-02-1993 16-01-1995 31-05-1995 25-09-2001 06-08-1993
US 4539507	A	03-09-1985	CA 1213662 A1 DE 3471683 D1 EP 0120673 A2 JP 2037475 C JP 6032307 B JP 59194393 A	04-11-1986 07-07-1988 03-10-1984 28-03-1996 27-04-1994 05-11-1984
EP 1191613	A	27-03-2002	EP 1191613 A2	27-03-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07F15/00 H01L51/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07F H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 151 629 A (VANSLYKE STEVEN A) 29. September 1992 (1992-09-29) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 50 ---	1-4, 24, 28
A	US 4 539 507 A (VANSLYKE STEVEN A ET AL) 3. September 1985 (1985-09-03) in der Anmeldung erwähnt Spalte 15; Anspruch 1 ---	1-4, 24, 28
E	EP 1 191 613 A (CANON KK) 27. März 2002 (2002-03-27) Seite 31 -----	1-28



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Mai 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bader, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01841

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5151629	A	29-09-1992	AT 114395 T	15-12-1994
			CA 2072837 A1	02-02-1993
			DE 69200703 D1	05-01-1995
			DE 69200703 T2	06-07-1995
			DK 525739 T3	02-01-1995
			EP 0525739 A1	03-02-1993
			ES 2064140 T3	16-01-1995
			GR 3014974 T3	31-05-1995
			JP 3213063 B2	25-09-2001
			JP 5198377 A	06-08-1993
<hr/>				
US 4539507	A	03-09-1985	CA 1213662 A1	04-11-1986
			DE 3471683 D1	07-07-1988
			EP 0120673 A2	03-10-1984
			JP 2037475 C	28-03-1996
			JP 6032307 B	27-04-1994
			JP 59194393 A	05-11-1984
<hr/>				
EP 1191613	A	27-03-2002	EP 1191613 A2	27-03-2002